

Highly viscous moulding materials with nanoscale fillers

Publication number: EP1394197

Publication date: 2004-03-03

Inventor: STOEPELMANN GEORG DR RER NAT (CH); KETTL RALPH DIPL-ING (CH)

Applicant: EMS CHEMIE AG (CH)

Classification:

- international: **B29B7/38; C08K3/00; C08K3/22; C08K3/34; C08K7/02; C08L67/00; C08L67/02; C08L77/00; C08L101/00; B29K67/00; B29K71/00; B29K77/00; C08K3/40; C08K13/00; C08L51/00; C08L51/04; C08L77/02; C08L77/06; B29B7/34; C08K3/00; C08K7/00; C08L67/00; C08L77/00; C08L101/00; C08K13/00; C08L51/00; (IPC1-7): C08K3/00; C08K3/00; C08K3/22; C08K3/40**

- european: C08L67/02; C08K3/22; C08K3/34; C08L67/02B; Y01N6/00

Application number: EP20030015807 20030710

Priority number(s): DE20021039326 20020827

Also published as:



US2004259996 (A1)

JP2004083911 (A)

DE10239326 (A1)

Cited documents:



GB2011921

WO0118107

US4652602

EP1359196

US5166252

more >>

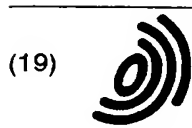
[Report a data error here](#)

Abstract of EP1394197

Thermoplastic (polyamide, polyester, polyetherester or polyesteramide) composition suitable for extrusion blow molding includes 0.5-15 wt.% of a nanoparticulate filler, 5-30 wt.% of a fibrous filler and 3-12 wt.% of an impact modifier. Independent claims are also included for: (1) production of the composition by either melting the polymer and incorporating the fillers and impact modifier in an extrusion process or mixing the thermoplastic, fillers and impact modifier at 160-350degreesC and injecting up to 30 wt.% of a liquid (especially water) into the melt; (2) shaped products produced using the composition; (3) production of the shaped products in one or more stages by coextrusion, extrusion blow molding, pressing or coating.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

D1



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 1 394 197 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
03.03.2004 Patentblatt 2004/10

(51) Int Cl.7: **C08K 3/00**
// (C08K3/00, 3:22, 3:40)

(21) Anmeldenummer: **03015807.5**

(22) Anmeldetag: **10.07.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(30) Priorität: **27.08.2002 DE 10239326**

(71) Anmelder: **EMS-Chemie AG**
7013 Dornat/Ems (CH)

(72) Erfinder:
• **Stöppelmann, Georg, Dr.rer.nat**
7402 Bonaduz (CH)
• **Kettl, Ralph, Dipl.-Ing. (FH)**
7402 Bonaduz (CH)

(74) Vertreter: **Becker Kurig Straus**
Patentanwälte
Bavarlastrasse 7
80336 München (DE)

(54) **Hochviskose Formmassen mit nanoskaligen Füllstoffen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft hochviskose, für den Extrusions-Blasformprozess in höchstem Maße geeignete Formmassen auf Basis von thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe, bestehend aus Polyamiden, Polyestern, Polyetherestern, Polyesteramiden oder deren Gemischen und nanoskaligen Füllstoffen, d. h. von Füllstoffen mit einer mittleren Teilchengröße

Be im Bereich von kleiner 1 µm. Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen eine erhöhte Schmelzefestigkeit sowie ein vorteilhaftes ausgeglichenes mechanisches Eigenschaftsprofil, auch bei erhöhter Temperatur, auf und werden zur Herstellung von Formkörpern, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten und Rohren eingesetzt.

EP 1 394 197 A1

förmigen, nanoskaligen Füllstoffen, insbesondere Schichtsilikaten ist die innige, dauerhafte Mischung des anorganischen und des organischen Materials.

[0013] Im Stand der Technik werden daher verschiedene Methoden beschrieben, diese dauerhafte Mischung des anorganischen Materials mit dem organischen Materials zu erzielen, wobei man einerseits von nanoskaligen Füllstoffen ausgeht, die nicht oberflächenbehandelt sind.

[0014] US 4,789,403 (Toyota) beschreibt die Herstellung von Zusammensetzungen aus organischem Material, wie z.B. Polyamiden und Schichtsilikaten. Die Schichtsilikate werden zur besseren Mischbarkeit mit dem organischen Material in unbehandelter Form zunächst mit Monomeren, Comonomeren oder Präpolymeren in einer Mühle innig gemischt. Dieses Pulver wird anschließend bei erhöhter Temperatur in N_2 -Atmosphäre zu dem gewünschten Compositematerial polymerisiert. Als Schichtsilikate können dabei alle möglichen Schichtsilikate wie Halloysit, Illit, Kaolinit, Montmorillonit oder Polygorskit eingesetzt werden.

[0015] Üblicherweise wird eine dauerhafte Mischung des organischen Materials mit dem anorganischen Material durch Modifizierung des anorganischen Materials in einem vorgeschalteten Schritt erreicht.

[0016] WO 99/29767 (DSM) beschreibt die Herstellung einer Polyamid-Nanokomposite-Zusammensetzung durch Mischen von unbehandelten Schichtsilikaten und Polyamiden. Diese Mischung wird extrudiert und nachfolgend Wasser in Mengen von bis zu 30 Gew.-% injiziert. Dieses Wasser wird dann später aus der Entgasungsöffnung ausgetragen. Die Polyamid-Nanokomposite-Zusammensetzung wird als Strang extrudiert und im Wasser abgekühlt.

[0017] Dieser Strang kann dann zu Granulat weiterverarbeitet werden.

[0018] WO 93/0411 (Allied Signal) beschreibt Compositematerialien, die eine Polymermatrix und darin gleichmäßig dispergierte plättchenförmige Partikel, insbesondere Phyllosilikate aufweisen. Die plättchenförmigen Partikel sind mit Oniumverbindungen gemäß den in der WO 93/04117 beschriebenen allgemeinen Formeln verknüpft, also hydrophobiert. Die Hydrophobierung wird in einem der Mischung mit dem Polymeren vorgeschalteten Schritt durchgeführt.

[0019] Ferner kann eine Verbindung der organischen und anorganischen Materialien durch eine Kupplung der beiden Komponenten mit Organosilanen erreicht werden. Die Modifikation ist jedoch umständlich und teuer.

[0020] Des weiteren kann eine dauerhafte Mischung des organischen Materials mit dem anorganischen Material durch eine Oberflächenbehandlung des Schichtsilikats (Hydrophobierung, vgl. WO 93/0411) erreicht werden. Solche Schichtsilikate enthalten in ihrem negativ geladenen Gitter eingelagerte Kationen, wodurch der Schichtabstand zwischen den Silikatschichten aufgeweitet wird (delaminierte Schichtsilikate) und die Schichtsilikate bei einer anschließenden Polymerisation des organischen Monomers in Gegenwart der Schichtsilikate in einzelne Schichten zerfallen. Einige der so behandelten Schichtsilikate delaminieren jedoch nicht vollständig. Insbesondere wenn die Nanokomposites nicht "in situ" durch eine direkte Polymerisation der organischen Monomere in Anwesenheit der Schichtsilikate hergestellt werden, sondern durch eine technisch wesentlich einfachere Mischung aller Ausgangsstoffe, ist die Delaminierung der Schichtsilikate oft unvollständig. Dadurch ist die gleichmäßige Verteilung der einzelnen Schichten der Schichtsilikate in dem Kunststoff (organisches Material), insbesondere bei einer Herstellung der Nanokomposites durch Mischung, nicht optimal. Dies führt zu Materialien, die keine vorteilhaften Eigenschaften aufweisen, gegenüber mit nicht delaminierten Mineralien gemischten Materialien.

[0021] Im Stand der Technik wurden aber auch Versuche unternommen, die Schichtsilikate ohne Verwendung eines Oniumion- oder eines Silan-Haftvermittlers zu modifizieren. EP 0 747 323 B1 (AMCOL) beschreibt ein Interkalat, das exfoliert werden kann, indem es durch Extrudieren eines Gemisches aus einem Smektit, einem Interkalationspolymer und einem Flüssigkeitsträger durch eine Düsenöffnung hergestellt wird.

[0022] WO 99/07790 (TNO) beschreibt die Modifizierung von Smektit-Ton mit einem Blockcopolymer aus einem Polyethylenoxiddblock und einem Polystyrolblock als polymerer Matrix. Der Ton wird zunächst mit dem Polyethylenoxid umgesetzt und dann mit der polymeren Matrix gemischt und dann ein Copolymer hergestellt.

[0023] Bei einer der Hauptanwendungen von Polymersystemen und insbesondere von Polyamidsystemen, die nanoskalige Füllstoffe enthalten, ergeben sich die Effekte, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient im Vergleich zu ungefüllten Matrixpolymeren besonders in Verarbeitungsrichtung deutlich reduziert ist, wobei die fein verteilten Partikel die Permeation von Gasen und Flüssigkeiten deutlich reduzieren, ohne dass wie in klassischen gefüllten Systemen die Zähigkeit reduzieren. Daher ist eine Hauptanwendung von thermoplastischen Nanokomposites bei der Herstellung von Getränkeflaschen zu sehen, wobei häufig Mehrschichtsysteme zum Einsatz kommen, die eine Schicht aus einer Formmasse aus sogenannten Nanokomposite-Materialien aufweisen, welche die Permeation von Gasen reduzieren sollen. WO 99/44825 und WO 01/87596 (beide Eastman) beschreiben durchsichtige, thermoplastische Nanokomposite-Materialien, die in Mehrschichtsystemen verwendet werden und gute Barriere-Eigenschaften aufweisen.

[0024] Die Hauptanforderungen an die zuvor beschriebenen Materialien sind daher hohe Barriere gegen die Permeation von Gasen wie Sauerstoff oder Kohlendioxid sowie gute Transparenz. Damit die Transparenz des Basispolymeren erhalten bleibt, ist eine möglichst vollständige Dispergierung der häufig eingesetzten Schichtsilikate, beispielsweise Montmorillonit, notwendig. Um diese möglichst vollständige Verteilung der Schichtsilikate zu erreichen, werden verschiedene Verfahren beschrieben (siehe oben). Um die Verträglichkeit zwischen Polymer und Silikat zu erhöhen, die Grenzflächenspannungen zu verringern und die Dispersion der Schichten zu erleichtern, werden daher die Natrium-

zess geeignet.

[0036] Die nachveröffentlichte DE 101 25 560 A1 (BASF) beschreibt die Herstellung von Formteilen im Spritzgussverfahren aus Polyamid-Nanokomposites, die 60-99,9 Gew.-% mindestens eines Polyamids (A) und 0,1-40 Gew.-% eines delaminierten Schichtsilikats (B) enthalten, durch Einbringen einer Schmelze, enthaltend (A) und (B) über einen Anguss in ein Spritzgusswerkzeug. Die Polyamid-Nanokomposites können als optionale Komponente weitere übliche Zusatzstoffe in Anteilen von 0-70 Gew.-% enthalten. Die Formteile gemäß DE 101 25 560 A1 mit verbesserter Zähigkeit werden durch Spritzgussverfahren hergestellt, wenn man besondere Spritzgussbedingungen einstellt.

[0037] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, hochviskose Formmassen auf Basis von thermoplastischen Polymeren zur Verfügung zu stellen, die leicht herstellbar sind, sich für den Extrusionsblasformprozess eignen und zusätzlich bei Temperaturen von 150 bis 200°C noch eine genügende Festigkeit besitzen.

[0038] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch hochviskose Formmassen auf Basis von thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe, bestehend aus Polyamiden, Polyestern, Polyetherestern, Polyesteramiden oder deren Gemischen, mit erhöhter Schmelzefestigkeit gelöst, welche (a) nanoskalige Füllstoffe in einer Menge von 0,5-15 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 2-10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 4-6 Gew.-%, pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix sowie (b) weiterhin faserförmige Füllmaterialien in Mengen von 5-30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 5-20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in Mengen von 5-15 Gew.-%, (c) Schlagzähmodifikatoren in Mengen von 3-12 Gew.-%, pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix, und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe (d) enthalten. Als thermoplastische Polymere sind Polyamide oder Polyester bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat. Die erfindungsgemäßen hochviskosen, in höchstem Maße für den Extrusions-Blasformprozess geeigneten Formmassen weisen eine um mindestens 30 % höhere Schmelzefestigkeit als gleiche Formmassen auf, welche anstelle der nanoskaligen Füllstoffe (a) lediglich übliche mineralische Füllstoffmaterialien wie z.B. amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat (Kreide), Kaolin, gepulverter Quarz, Glimmer, Talkum und Feldspat enthalten. Die Bestimmung der Schmelzefestigkeit wird weiter unten angegeben, wobei die Schmelzefestigkeit dabei in Sekunden angegeben wird. Die gemessenen Sekunden sind die Zeit, welche der Schlauchabschnitt benötigt, um unter dem Einfluss der Schwerkraft sich auf ein Meter zu längen. Die Messwerte (in Sekunden) der verschiedenen Formmassen finden sich in den Tabellen 1 und 2 weiter unten.

[0039] In den Unteransprüchen 2-22 sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten. In Anspruch 23 wird ein Verfahren zur Herstellung der Polyamid-Formmassen durch anschließende Eincompoundierung der Komponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) beschrieben.

[0040] Die Ansprüche 26 und 27 betreffen die Verwendung der Polyamid-Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten und Rohren.

[0041] Anspruch 28 betrifft Formkörper, erhältlich unter Verwendung der Polyamid-Formmassen. Die erfindungsgemäßen Formkörper können in einer oder mehreren Stufen durch Coextrusion, Extrusions-Blasformen, Pressen oder Ummantelungsverfahren hergestellt werden (vgl. Anspruch 29).

[0042] In den erfindungsgemäßen Polymer-Systemen, in denen die Füllstoff-Partikel (a) Dimensionen im Nanometer-Bereich, d. h. mit einer mittleren Teilchengröße von $< 1 \mu\text{m}$ (unbehandelte Füllstoffe) aufweisen, ergeben sich folgende Effekte: Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist verglichen mit dem von ungefüllten Matrixpolymeren besonders in Verarbeitungsrichtung deutlich reduziert, die feinverteilten Nanopartikel führen zu einer deutlich höheren Schmelzestabilität (mindestens 20% erhöht) im Vergleich zu nicht modifiziertem Polyamid. Durch die molekulare Verstärkung ergibt sich auch bei höheren Temperaturen eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

[0043] Als thermoplastische Polymere werden erfindungsgemäß solche aus der Gruppe, bestehend aus Polyamiden, Polyestern, Polyetherestern, Polyesteramiden oder deren Gemische eingesetzt. Bevorzugt sind allerdings Polyamide oder Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat.

[0044] Als Polyamide (PA) für die erfindungsgemäßen Formmassen, werden vorteilhafterweise Polymerisate aus aliphatischen $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Lactamen oder ω -Aminocarbonsäuren mit 4 bis 44 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder Polykondensate verwendet, erhältlich aus der Polykondensation von mindestens einem Diamin aus der Gruppe der aliphatischen Diamine mit 4 bis 18 C-Atomen, der cycloaliphatischen Diamine mit 7 bis 22 C-Atomen und der aromatischen Diamine mit 6 bis 22 C-Atomen in Kombination mit mindestens einer Dicarbonsäure aus der Gruppe aus aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen, cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen. Die ω -Aminocarbonsäuren oder die Lactame sind ausgewählt aus der Gruppe aus ϵ -Aminocarbonsäure, 11-Aminoundecansäure, 12-Aminododecansäure, ϵ -Caprolactam, Enanthlactam, ω -Laurinlactam. Weiterhin ist es erfindungsgemäß möglich, Blends der vorgenannten Polymerisate bzw. Polykondensate einzusetzen. Erfindungsgemäß geeignete Diamine, die mit einer Dicarbonsäure kombiniert werden, sind beispielsweise 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,3- oder 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Bis(p-aminocyclohexyl)methan, m- oder p-Xylyldiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,10-Diaminododecan, 1,12-Diaminododecan, Cyclohexyldimethylenamin, und die Dicarbonsäuren ausgewählt sind aus der Gruppe aus Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandicarbonsäure, 1,6-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure.

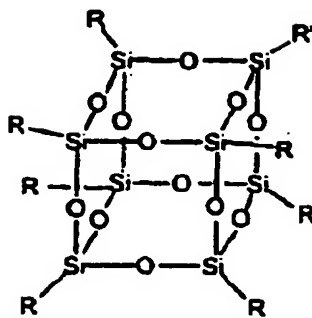


Abb.1: Silsesquioxan

[0057] Unter Schichtsilikaten im erfindungsgemässen Sinne werden 1:1 sowie 2:1 Schichtsilikate verstanden. In diesen Systemen sind Schichten aus SiO_4 -Tetraedern mit solchen aus $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaedern in regelmässiger Weise miteinander verknüpft. M steht dabei für Metallionen wie Al, Mg, Fe. Bei den 1:1-Schichtsilikaten sind dabei jeweils eine Tetraeder- und eine Oktaederschicht miteinander verbunden. Beispiele hierfür sind Kaolin- und Serpentin-Mineralien.

[0058] Bei den 2:1 Schichtsilikaten sind jeweils zwei Tetraeder- mit einer Oktaederschicht kombiniert. Sind nicht alle Oktaederplätze mit Kationen der benötigten Ladung zur Kompensation der negativen Ladung der SiO_4 -Tetraeder sowie der Hydroxid-Ionen besetzt, treten geladene Schichten auf. Diese negative Ladung wird durch den Einbau einwertiger Kationen wie Kalium, Natrium oder Lithium oder zweiwertiger wie Calcium in den Raum zwischen den Schichten ausgeglichen. Beispiele für 2:1-Schichtsilikate sind Talkum, Glimmer, Vermiculite, Illite sowie Smectite, wobei die Smectite zu denen auch der Montmorillonit gehört, sich wegen ihrer Schichtladung leicht mit Wasser quellen lassen. Weiterhin sind die Kationen leicht für Austauschprozesse zugänglich.

[0059] Die Schichtdicken der Schichtsilikate betragen vor der Quellung üblicherweise 0,5-2,0 nm, ganz besonders bevorzugt 0,8-1,5 nm (Abstand der Schichtoberkante zur folgenden Schichtoberkante). Hierbei ist es möglich, den Schichtabstand weiter zu vergrössern, indem man das Schichtsilikat beispielsweise mit Polyamidmonomeren, z. B. bei Temperaturen von 25-300°C, vorzugsweise von 80-280°C und insbesondere von 80-160°C über eine Verweilzeit von in der Regel 5-120 Minuten, vorzugsweise von 10-60 Minuten, umsetzt (Quellung). Je nach Art der Verweilzeit und der Art des gewählten Monomeren vergrössert sich der Schichtabstand zusätzlich um 1-15 nm, vorzugsweise um 1-5 nm. Die Länge der Plättchen beträgt üblicherweise bis zu 800 nm, vorzugsweise bis zu 400 nm. Etwa vorhandene oder sich aufbauende Präpolymere tragen in der Regel ebenfalls zur Quellung der Schichtsilikate bei.

[0060] Die quellfähigen Schichtsilikate sind durch ihre Ionenaustauschkapazität CEC (meq/g) und ihren Schichtabstand d_L charakterisiert. Typische Werte für CEC liegen bei 0,7 bis 0,8 meq/g. Der Schichtabstand bei einem trockenen unbehandeltem Montmorillonit liegt bei 1 nm und steigt durch Quellung mit Wasser oder Belegung mit organischen Verbindungen auf Werte bis zu 5 nm.

[0061] Beispiele für Kationen, die für Austauschreaktionen eingesetzt werden können, sind Ammoniumsalze von primären Aminen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen wie Hexanamin, Decanamin, Dodecanamin, Stearylamine, hydrierte Fettsäureamine oder auch quarternäre Ammoniumverbindungen sowie Ammoniumsalze von α -, ω -Aminosäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen. Weitere Stickstoff enthaltende Aktivierungsreagentien sind auf Triazin basierende Verbindungen. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in EP-A-1 074 581 beschrieben, auf dieses Dokument wird daher besonders Bezug genommen.

[0062] Als Anionen eignen sich Chloride, Sulfate oder auch Phosphate. Neben Ammoniumsalzen können auch Sulfonium- oder Phosphoniumsalze wie beispielsweise Tetraphenyl- oder Tetrabutylphosphoniumhalogenide zur Verwendung kommen.

[0063] Da üblicherweise Polymere und Mineralien sehr unterschiedliche Oberflächenspannungen besitzen, können erfindungsgemäss zusätzlich zum Kationenaustausch auch Haftvermittler zur Behandlung der Minerale verwandt werden. Hierbei eignen sich Titanate oder auch Silane wie γ -Aminopropyltriethoxysilan.

[0064] Erfindungsgemäss können somit, wie oben beschrieben ist, Schichtsilikate eingesetzt werden, die mit Onium-Ionen modifiziert worden sind. Es besteht aber auch die Möglichkeit, nicht oberflächenbehandelte Phyllosilikate einzusetzen, welche dann gemäß WO 99/29767(DSM) umgesetzt worden sind. Der Polyamidnanocomposite wird dann derart hergestellt, dass man zunächst das Polyamid mit dem unbehandelten Tonmineral in einem Mischer mischt,

zunächst aufgeschmolzen und das Silikatmineral in den Einzug des Extruders sowie gegebenenfalls die Glasfasern in die Schmelze zudosiert und die erhaltenen Nanokomposites konfektioniert.

[0076] Es ist aber alternativ auch möglich, dass das Schichtsilikat in Suspension, oder als Feststoff mit zu den polymerisierbaren Monomeren gemischt wird. Dabei werden die Polymeren und das Silikatmineral in den Einschub eines Extruders gegeben sowie gegebenenfalls Glasfasern in die Schmelze dosiert. Diese erhaltenen Nanokomposites werden anschließend gegebenenfalls mit den weiteren Komponenten, wie den mineralischen Füllstoffen und den Schlagzähmodifikatoren und gegebenenfalls als weiteren Zusatzstoff konfektioniert.

[0077] Bei dem alternativen, zuvor beschriebenen Verfahren werden die nanoskaligen Füllstoffe in Suspension oder als Feststoff mit dem zum thermoplastischen Kunststoff polymerisierbaren Monomeren gemischt. Danach erfolgt eine Quellung des Schichtsilikats mit den Monomeren. Die anschließende Polymerisation der Monomere kann üblicherweise durchgerührt werden. Die erhaltenen Nanokomposites werden anschließend gegebenenfalls mit den weiteren Komponenten, wie Füllmaterialien, Schlagzähmodifikatoren und den weiteren Zusatzstoffen konfektioniert.

[0078] Unter Konfektionierung ist im Sinne der vorliegenden Erfindung die Mischung der Komponenten, aus denen die Nanokomposites aufgebaut sind, z. B. dem Extruder, zum fertigen Nanokomposite zu verstehen.

[0079] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Nanokomposites dadurch erhalten werden, dass man das Polyamid und das Schichtsilikat, sowie gegebenenfalls die weiteren mineralischen Füllmaterialien, sowie gegebenenfalls der Schlagzähmodifikator und die anderen Zusatzstoffe nach allgemein bekannten Verfahren z. B. mittels Extrusion bei Temperaturen im Bereich von 160-350°C, besonders bevorzugt bei 240-300°C gemischt werden. Dazu eignet sich besonders ein Zweischnellenextruder mit hoher Scherung, wobei vorzugsweise Scherspannungen gemäß DIN 11443 von 10 bis 10⁵ Pa, insbesondere von 10² bis 10⁴ Pa vorliegen.

[0080] Die erhaltenen erfindungsgemäßen thermoplastischen Nanokomposites zeichnen sich insbesondere durch eine erhöhte Schmelzefestigkeit aus. Sie können zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden.

[0081] Gegenstand der Anmeldung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten, Rohren etc. Bevorzugte Verarbeitungsverfahren sind das Profil-Extrusionsverfahren, das Blasformen, wobei unter Blasformen besonders bevorzugt Standard-Extrusionsblasformen, 3D-Extrusionsblasformverfahren und das Saug-Blasformverfahren verstanden werden. Gegenstand der Anmeldung sind weiterhin Formkörper, hergestellt aus den erfindungsgemäßen Formmassen. Erfindungsgemäße Formkörper sind beispielsweise:

[0082] Kühlerrohre, Kühlerwasserkästen, Ausgleichsbehälter und andere Medien führende Rohre und Behälter, Luftführungsteile, die insbesondere bei höherer Temperatur eingesetzt werden können, wie Rohre in Turboladern.

[0083] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich ohne sie einzuschränken.

Beispiele

Eingesetzte Materialien:

Polyamide

[0084]

Polyamid-Typ	Relative Viskosität 1%-ig in Schwefelsäure 25C°	Relative Viskosität 0,5 %-ig in m-Kresol 25C°	Volumenfließindex (MVR) bei 275°C/5 kg (cm ³ /10 min)
PA6	3,4		30
PA66	2,7		60
PA12		2,25	25

Schichtsilikat

[0085] Na-Montmorillonit behandelt mit 30 meq/100g Mineral methyl-, stearyl-, bis-2-hydroxyethylammoniumchlorid. d_L: 1.85 nm

Schlagzähmodifikator

[0086] Ethylen-Propylen- Copolymer mit Maleinsäureanhydrid gepropft

Tabelle 2:

Verstärkte Polyamide				
		4	5	V4
PA6		40	39	42
PA66		40	39	42
Schlagzähmodifikator		4	6	6
Schichtsilikat		6	6	---
Glasfaser		10	10	10
Schmelzfestigkeit 280°C	s	42	50	15
MVI 275°C/21,6kg	cm ³ /10 min	94	50	170
Zug-E-Modul 23°C	MPa	5750	5600	4900
Zug-E-Modul 100°C	MPa	1900	1800	1200
Zug-E-Modul 150°C	MPa	1450	1330	1150

Patentansprüche

1. Hochviskose, für den Extrusions-Blasformprozess geeignete Formmassen auf Basis von thermoplastischen Polymeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyamiden, Polyestern, Polyetherestern, Polyesteramiden oder deren Gemischen, mit erhöhter Schmelzfestigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie in Kombination:

(a) nanoskalige Füllstoffe in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-% pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix (b) faserförmige Füllmaterialien in Mengen von 5-30 Gew.-% pro 100 Gewichtsanteilen der Polymermatrix und (c) Schlagzähmodifikatoren (c) in Mengen von 3-12 Gew.-% pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe (d) enthalten, wobei die Formmassen eine um mindestens 30 % höhere Schmelzfestigkeit als gleiche Formmassen aufweisen, welche anstelle der nanoskaligen Füllstoffe (a) lediglich übliche mineralische Füllstoffmaterialien enthalten.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nanoskaligen Füllstoffe (a) in einer Menge von 2-10 Gew.-% pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix in den Formmassen enthalten sind.
3. Formmassen gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nanoskaligen Füllstoffe (a) in einer Menge von 4-6 Gew.-% pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix in den Formmassen enthalten sind.
4. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die faserförmige Füllmaterialien (b) in Mengen von 5-20 Gew.-% pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix in den Formmassen enthalten sind.
5. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie faserförmigen Füllmaterialien (b) in Mengen von 5-15 Gew.-% pro 100 Gewichtsteilen in den Formmassen enthalten sind.
6. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als thermoplastische Polymere, Polyamide oder Polyester eingesetzt werden, wobei als Polyester Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat besonders bevorzugt sind.
7. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nanoskaligen Füllstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe der Oxide, Oxidhydrate von Metallen oder Halbmetallen.

Blends oder Legierungen.

- 5 19. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-18, **dadurch gekennzeichnet, dass** den Formmassen weitere Polymere in Mengen von bis zu 30 Gew.-% aus der Gruppe der Polyester, Polyolefine, Polycarbonate, Polyethylen-vinylalkohole zugesetzt sind.
- 10 20. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-19, **dadurch gekennzeichnet, dass** den Formmassen weitere Zusatzstoffe (d) aus der Gruppe der UV- und Hitze-Stabilisatoren, der Antioxidantien, der Pigmente, Farbstoffe, Nucleierungsmittel, Kristallisations-Beschleuniger, Kristallisations-Verzögerer, Fließhilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, sowie Mittel, die die elektrische Leitfähigkeit verbessern, zugesetzt sind.
- 15 21. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die faserförmigen Füllmaterialien Glasfasern, insbesondere E- Glasfasern, sind.
- 20 22. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1-21, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Schlagzähmodifikatoren solche Schlagzähmodifikatoren auf Basis von Polyolefinen, die mit Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid gepropft sind, insbesondere Ethylen-Propylen-Kautschuke (EPM), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke (EPDM) oder Acrylatkautschuke, den Polyamid-Formmassen zugesetzt werden.
- 25 23. Verfahren zur Herstellung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-22, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung von Formmassen durch Aufschmelzen der Polymere und anschließende Eincompoundierung der nanoskaligen Füllstoffe (a), der faserförmigen Füllmaterialien (b) und der Schlagzähmodifikatoren (c) in einem Extrusionsverfahren erfolgt.
- 30 24. Verfahren gemäß Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formmassen in einem Doppelschneckenextruder bei Temperaturen von zwischen 240 °C und 350 °C hergestellt werden.
- 35 25. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-22, welches durch Melt intercalation erfolgt, wobei der thermoplastische Kunststoff, die nanoskaligen Füllstoffe, die faserförmigen Füllmaterialien (b), die Schlagzähmodifikatoren (c) sowie gegebenenfalls die weiteren Zusatzstoffe (d), bei Temperaturen im Bereich von 160-350°C gemischt und in die Schmelze bis zu 30 Gew.-% einer Flüssigkeit, insbesondere Wasser, injiziert werden.
- 40 26. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-25 zur Herstellung von Formkörpern, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten, Rohren.
- 45 27. Verwendung gemäß Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hohlkörper Flaschen sind.
- 50 28. Formkörper, erhältlich unter Verwendung von Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-22.
- 55 29. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern nach Anspruch 27 in einer oder mehreren Stufen durch Coextrusion, Extrusions-Blasformen, Pressen oder Ummantelungs-Verfahren.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 01 5807

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-12-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2011921 A	18-07-1979	AU 522291 B2	27-05-1982
		AU 4254478 A	05-07-1979
		CA 1132287 A1	21-09-1982
		DE 2855260 A1	05-07-1979
		FR 2413435 A2	27-07-1979
		JP 54094552 A	26-07-1979
		MX 150080 A	13-03-1984
		NL 7812410 A	03-07-1979
WO 0118107 A	15-03-2001	NL 1012974 C2	06-03-2001
		AU 6879400 A	10-04-2001
		CN 1382184 T	27-11-2002
		EP 1232213 A1	21-08-2002
		JP 2003508619 T	04-03-2003
		WO 0118107 A1	15-03-2001
		US 2002120049 A1	29-08-2002
US 4652602 A	24-03-1987	DE 3673242 D1	13-09-1990
		EP 0204232 A1	10-12-1986
		JP 7096640 B	18-10-1995
		JP 62025154 A	03-02-1987
EP 1359196 A	05-11-2003	DE 10219817 A1	20-11-2003
		EP 1359196 A1	05-11-2003
US 5166252 A	24-11-1992	KEINE	
WO 0034372 A	15-06-2000	AU 758550 B2	27-03-2003
		AU 2044600 A	26-06-2000
		BR 9916040 A	15-01-2002
		EP 1144494 A1	17-10-2001
		JP 2002531663 T	24-09-2002
		US 2002137834 A1	26-09-2002
		WO 0034372 A1	15-06-2000
		US 2003013796 A1	16-01-2003
		US 6376591 B1	23-04-2002
		US 6548587 B1	15-04-2003
EP 1333052 A	06-08-2003	DE 10204395 A1	18-09-2003
		EP 1333052 A1	06-08-2003
		JP 2003247672 A	05-09-2003
		US 2003190444 A1	09-10-2003
WO 02066553 A	29-08-2002	US 2002156171 A1	24-10-2002
		CA 2438373 A1	29-08-2002
		WO 02066553 A2	29-08-2002

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82